

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-255139

(43)Date of publication of application : 14.11.1991

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
B32B 27/36
// B29C 55/02
B29K 67:00
B29L 9:00

(21)Application number : 02-054517

(71)Applicant : DIAFOIL CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1990

(72)Inventor : OKAJIMA NARIAKI
TAKEDA NAOHIRO

(54) LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminated film having satisfactory antistatic and adhesive properties by preparing a laminated polyester film having a specific coating layer obtd. by the coating and stretching method.

CONSTITUTION: The title film comprises a laminated polyester film having a coating layer which is obtd. by the coating and stretching method and contains a polymer (A) having ionized nitrogen atoms in the main chain and a binder polymer (B). An example of the polymer (A) is an ionene polymer, a typical one being shown by the formula. The polymer (B) is an org. polymer which can be provide an aq. nonionic, cationic, or amphoteric soln. or dispersion, examples being a polyvinyl alcohol as a synthetic water-sol. polymer and starch as a natural water-sol. polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-255139

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)11月14日

C 08 J 7/04
B 32 B 27/36
C 08 J 7/04
// B 29 C 55/02
B 29 K 67:00
B 29 L 9:00

CFD D 7258-4F
7016-4F
CFD F 7258-4F
7258-4F

4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁) + /

⑥ 発明の名称 積層フィルム

⑦ 特 願 平2-54517

⑧ 出 願 平2(1990)3月6日

⑨ 発 明 者 岡 島 業 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式
会社中央研究所内

⑩ 発 明 者 武 田 直 弘 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式
会社中央研究所内

⑪ 出 願 人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

⑫ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

積層フィルム

2 特許請求の範囲

(1) 塗布延伸法により得られる、塗布層を有する積層ポリエステルフィルムであり、該塗布層が、

(a) 主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマー及び

(b) バインダーポリマー

を含有することを特徴とする積層フィルム。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、帯電防止性、上塗り剤との接着性、透明性および塗膜強度に優れたポリエステルフィルムに関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする課題〕

二軸延伸ポリエステルフィルムは、優れた特性を有することで広く用いられているものの、帯電しやすいという欠点がある。

帯電防止方法としては、有機スルホン酸塩や有

機リン酸塩などのアニオン性化合物を練込む方法、金属化合物を蒸着する方法、アニオン性化合物やカチオン性化合物あるいはいわゆる導電性粒子を塗布する方法などがある。アニオン性化合物を練込む方法は、安価に製造できるものの、帯電防止効果において限界があると共に用いることができる化合物が低分子化合物であるため、ブルーミングによってフィルムと積層した層との接着性が低下したり、耐水性がなく、また化合物が転着するなどの問題がある。金属化合物を蒸着する方法は、帯電防止性が優れ、近年は透明導電性フィルムとして用途が拡大しているものの、製造コストが高く、特定の用途には向いているが、一般の帯電防止フィルムとしては利用し難い。導電性カーボンや導電性金属粒子を塗布する方法は、帯電防止効果が比較的良好であると共に比較的安価に製造できる利点があるものの、フィルムの透明性が悪化するという欠点がある。

このようなことから、帯電防止剤としてアニオン性化合物やカチオン性化合物を塗布する方法が

二軸延伸ポリエステル帯電防止法として広く知られている。

塗布層を有する二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法として、塗布液を塗布後フィルムを延伸、熱処理する塗布延伸法（インラインコーティング法）といわれる方法がある。この方法は、二軸延伸後のポリエステルフィルムに塗布液を塗布して塗布層を形成する方法と比較して、フィルムの製膜と塗布を同時に実施するため、幅広の製品が比較的安価に得られるだけでなく、塗布層と基体のポリエステルフィルムの密着性が良く、塗布層を薄膜化できるだけでなく、塗布層の表面特性も特徴のあるものが得られる。

しかしながら、塗布延伸により帯電防止ポリエステルフィルムを製造する場合には、帯電防止剤が熱的に不安定なため、通常の条件で塗布延伸を実施した場合には、延伸、熱処理工程で揮散あるいは熱分解が生じて、期待された帯電防止効果が発揮されない場合がある。

また、温度やフィルムの滞留時間などの熱処理

塗膜強度に優れたフィルムが求められてきたが、塗布延伸によりこれらを満足させることは極めて難しい。すなわち、塗布延伸に適した帯電防止剤が少ないことと、さらには帯電防止性を期待して塗布層中の帯電防止剤量を増加させてゆくと多くの場合帯電防止性が発揮される前に接着力が低下する現象が起こる。帯電防止剤の種類によっては、塗布層中 50 重量%以上添加しても帯電防止性が発揮されず、結局、帯電防止性と接着性の両者とも発揮されないことも稀ではない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記の問題点に鑑み鋭意検討した結果、ある特定の構造を有するポリマーが帯電防止性に優れ、かつ該ポリマーとバインダーポリマーを組合わせることで、帯電防止性と接着性を共に満足できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、塗布延伸法により得られる、塗布層を有する積層ポリエステルフィルムであり、該塗布層が、

条件を緩和した状態では、帯電防止剤の揮散や分解がおさえられて帯電防止効果があるものの、フィルムの機械的強度や寸法安定性などにおいて不満足なものしか得られない場合が多い。

他方、ポリエステルフィルムは、印刷、塗布、蒸着、ラミネーション等の方法により、高次加工製品である磁気記録媒体、グラフィックアート、ディスプレイ、建材、包装材料、電気絶縁や一般工業用途に使用されるが、用途によっては上塗り剤（例えば印刷インク）との接着性が悪いという欠点がある。

二軸延伸ポリエステルフィルムの接着性を改良する方法としては、共重合ポリエステルをフィルム化する方法、ポリエーテルなどのポリマーを配合する方法、フィルムを溶剤などで処理する方法、コロナ放電処理、プラズマ処理などの方法があるが、これらの方法では接着性改良効果には限界があり、塗布処理により接着性のあるポリマーを積層する方法が有効である。

このように帯電防止性、接着性さらには透明性、

(a) 主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマー及び

(b) バインダーポリマーを含有することを特徴とする積層フィルムに存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

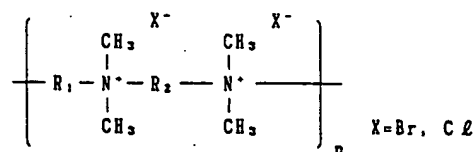
本発明におけるポリエステルフィルムのポリエステルとは、その構成単位の 80 モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエチレンテレフタレート、あるいはその構成単位の 80 モル%以上がエチレンナフタレートであるポリエチレンナフタレート、あるいはその構成単位の 80 モル%以上が 1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートであるポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートである。

本発明のポリエステルフィルムは、必要に応じて無機粒子、有機粒子、有機系潤滑剤、安定剤、染料、顔料、有機高分子を含有していてもよい。ポリエステルフィルムに滑り性を付与するためには、フィルム中に微粒子を含有させるが、使用さ

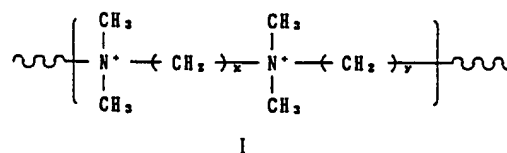
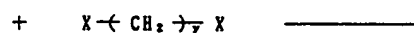
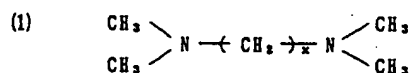
れる製品の滑り性、透明性などの要求特性に応じ、突起形成剤の種類、大きさ、配合量は適宜、選択される。

本発明における主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマーとしては、例えばアイオネンポリマー (Ionene Polymer) が挙げられる。アイオネンポリマーに関しては、アラン・ディ・ウィルソン及びハーバード・ジェ・プロサー著“アイオネンポリマー-2に於ける発展”エルセビア・アブライド・サイエンス・パブリッシャー発行、1986年、(ALAN D. WILSON and HARVARD J. PROSSER (Ed.) "DEVELOPMENTS IN IONIC POLYMERS-2" ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, 1986年)、第163頁～第189頁の第4章の“アイオネンポリマー：調製、性質及び応用”(“IONENE POLYMERS; PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATI

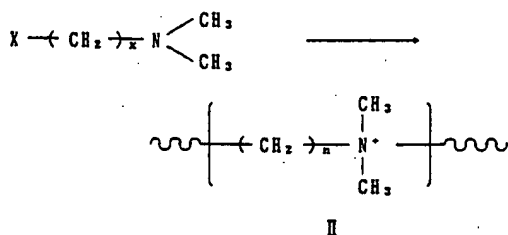
ON, S”)に詳しく記載されており、例えばアイオネンポリマーの代表的な例のひとつとして下記の構造が示されているが、これに限定されるものではない。



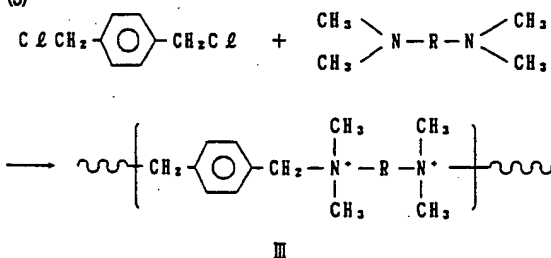
アイオネンポリマーの合成法としては、前書に記載された下記の反応を適用することができるがこれらに限定されるものではない。



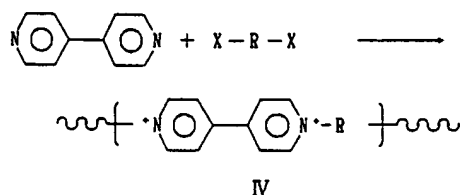
(2)



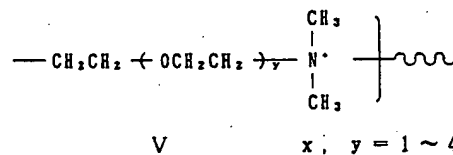
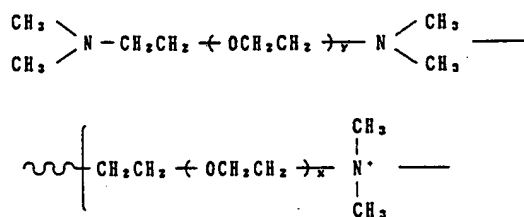
(3)



(4)

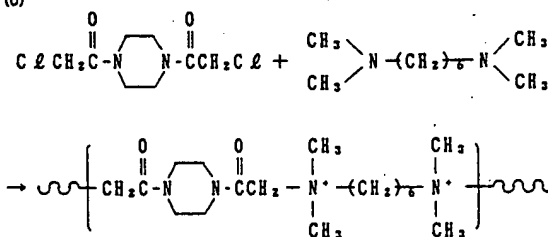


(5)

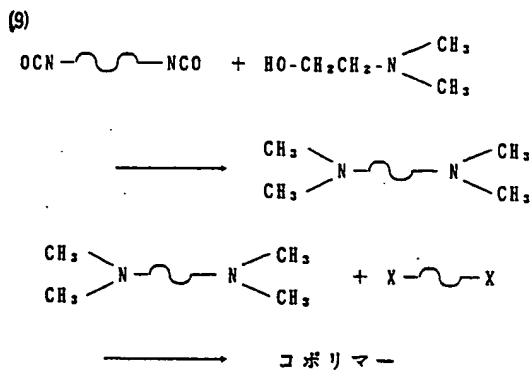
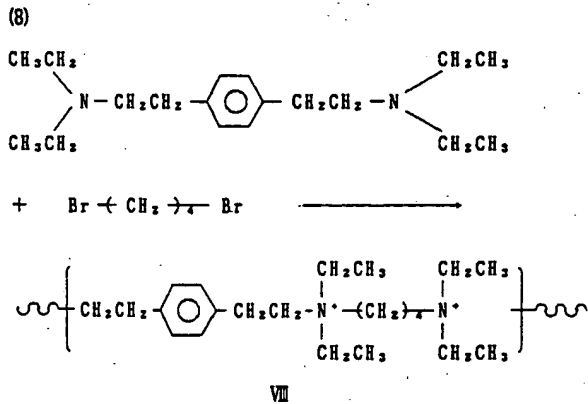
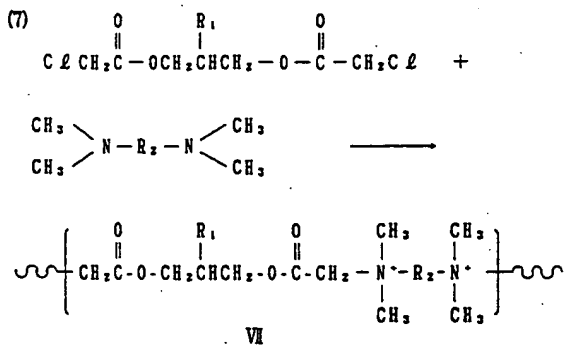


x, y = 1 ~ 4

(6)



VI



さらにアイオネンポリマーまたはその誘導体の例としては、特公昭53-23377号公報、特公昭54-10039号公報、特開昭47-34581号公報、特開昭56-76451号公報、特開昭58-93710号公報、特開昭61-18750号公報、特開昭63-68687号公報等に記載されている化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明におけるバインダーポリマーとは、ノニオン系又はカチオン系又は両性系の水溶液又は水

分散体にできる有機ポリマーであり、その具体例として、例えば、合成水溶性ポリマーとして知られているポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン等；半合成水溶性ポリマーとして知られているメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等；天然水溶性ポリマーとして知られているでんぷん類、糖類、タンパク類等が挙げられる。また、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、塩素系ポリマー（ここでは、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、クロロブレン等を意味する）、ポリアミド、スチレンーブタジエンーラバー、ポリオレフィン等のカチオン、ノニオン又は両性系水分散体も好適である。中でもポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、塩素系ポリマーの水分散体を使用すると、印刷インク、磁性塗料、UV硬化塗料、PPC (Plane Paper Copy) 用トナー等の接着

性が一段と優れる。これらのポリマーは、そのモノマーの一成分としてノニオン、カチオン又は両性系の親水性成分を共重合することで親水性を付与し、水に分散させることができる。あるいは、ノニオン、カチオン又は両性系の界面活性剤を用いて、いわゆる強制乳化させることにより水分散させたり、ノニオン、カチオン又は両性系の界面活性剤を用いて乳化重合させ水分散体を得ることができる。また、これらのポリマーは共重合体でも使用でき、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよく、異種ポリマーの結合体でもよい。例えば、ポリウレタン又はポリエステルの水溶液又は水分散体存在下でアクリル系モノマーを乳化重合させて得られるポリウレタン-グラフト-ポリアクリレート、又はポリエステル-グラフト-ポリアクリレートが挙げられるが、これに限定されるものではない。

本発明においては架橋剤を併用するのが好ましく、その具体例としてはメチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、メラミン系、グアナミ

ン系、アクリルアミド系、ポリアミド系などの化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、熱反応性又は過酸化物と反応性又は光反応性のビニル化合物や感光性樹脂が挙げられる。これらの架橋性成分は、バインダーポリマーと予め結合していてもよい。例えば、バインダーポリマーのモノマーの少なくとも1種中に上記架橋性成分の少なくとも1種が含まれている場合、あるいはバインダーポリマー中の官能基と上記架橋剤とを予め反応させる場合である。架橋剤を添加することにより、塗布層の固着性（ブロッキング性）、耐水性、耐溶剤性、機械的強度が改良される。この結果、上塗り層塗布後、上塗り層上でも帯電防止性が発揮される。またさらに上塗り層との接着性の改良に加え、驚くべきことに帯電防止性も改良される。

本発明における塗布液には、固着性や滑り性の改良のため無機系粒子としてシリカ、シリカゾル、アルミナ、アルミナゾル、ジルコニウムゾル、カ

オリン、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、バリウム塩、カーボンブラック、硫化モリブデン、酸化アンチモンゾルなどを含有していてもよく、更に必要に応じて清泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機系高分子粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料などを含有していてもよい。また、本発明の塗布液には、本発明におけるポリマー以外のポリマーを塗布液あるいは塗布層の特性改良のため含有していてもよい。

上述した塗布液をポリエステルフィルムに塗布する方法としては原崎勇次著、棋書店、1979年発行、「コーティング方式」に示されるリバーシロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーターあるいはこれら以外の塗布装置を用いてポリエステル未延伸フィルム塗布液を塗布し、逐次あるいは同時に二軸延伸する方法、一軸延伸されたポリエステルフィルムに塗布し、さらに先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法、あるいは二軸延伸ポリエステルフィルムに塗布し、さらに横および／または縦方向

に延伸する方法などがある。

上述の延伸工程は、好ましくは60～130℃で行われ、延伸倍率は、面積倍率で少なくとも4倍以上、好ましくは6～20倍である。延伸されたフィルムは150～250℃で熱処理される。

更に、熱処理の最高温度ゾーン及び／又は熱処理出口のクーリングゾーンにて縦方向及び横方向に0.2～20%弛緩するのが好ましい。

特に、60～130℃でロール延伸法により2～6倍に延伸された一軸延伸ポリエステルフィルムに塗布液を塗布し、適当な乾燥を行ない、あるいは乾燥を施さずポリエステル一軸延伸フィルムをただちに先の延伸方向とは直角方向に80～130℃で2～6倍に延伸し、150～250℃で1～600秒間熱処理を行なう方法が好ましい。

本方法によるならば、延伸と同時に塗布層の乾燥が可能になると共に塗布層の厚さを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルム基材として好適なフィルムを比較的安価に製造できる。

本発明における塗布液は、ポリエステルフィルムの片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。片面にのみ塗布した場合、その反対面には本発明における塗布液以外の塗布層を必要に応じて形成し、本発明のポリエステルフィルムに他の特性を付与することもできる。なお、塗布剤のフィルムへの塗布性、接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。また、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの塗布層への接着性、塗布性を改良するため、塗布層形成後に塗布層に放電処理を施してもよい。

上述のようにして得られる本発明の塗布液を塗布されたポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの厚さが3～500 μm の範囲であることが好ましく、塗布層の厚さは、0.01～5 μm の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.02～1 μm の範囲である。塗布層の厚さが0.01 μm 未満では均一な塗布層が得にくいいため製品に塗布むらが生じやすく、5 μm より厚い場合は、滑り性

表 1

表面固有抵抗	判 定
$\leq 10^9 \Omega/\square$	◎ (極めて良好)
$10^9 \sim 10^{12} \Omega/\square$	○ (良 好)
$10^{12} \sim 10^{13} \Omega/\square$	△ (やや良好)
$\geq 10^{13} \Omega/\square$	× (不 良)

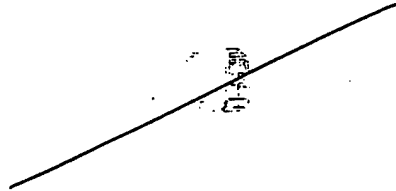
が低下してフィルムの取扱いが困難になり好ましくない。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されない。

なお、実施例における評価方法は、次に述べる方法に従った。

- (1) 表面固有抵抗：横河・ヒューレット・パッカード社の内側電極50mm径、外側電極70mm径の同心型電極である16008A（商品名）を23℃、50%RHの雰囲気下で試料に設置し、100Vの電圧を印加し、同社の高抵抗計である4329A（商品名）で試料の表面固有抵抗を測定し、固有抵抗値によって、下記表1に示す判定をした。



のセロテープ剥離試験にかけてインクの接着力を評価した。すなわち該フィルムのインキ塗布面にニチバン製セロテープ（18mm巾）を気泡の入らぬよう7cmの長さ貼り、この上を3kgの手動式荷重ロールで一定の荷重を与え、フィルムを固定し、セロハンテープの一端を500gの錘に接続し、錘が45cmの距離を自然落下後に、180°方向の剥離試験が開始する方法で評価した。接着性は、次の5段階の基準で評価した。

評価5：セロハンテープ面にインキが全く剥離しない。

評価4：10%未満しかインキがセロハンテープ面に剥離しない。

評価3：10～50%の部分のインキがセロハンテープ側に剥離する。

評価2：50%以上の部分のインキがセロハンテープ側に剥離する。

評価1：完全にインキがセロハンテープ側に剥離する。

- (2) 透明性：JIS-K6714に準じ日本電色工業社製、分球式濁度計NDH-20Dによりフィルムの濁度を測定し、これにより評価した。

- (3) UV硬化インキとの接着性：東洋インキ製造製、スクリーンインク“FDSS21 391藍”と“レジャーサーP”を10：1で混合し、これを、300メッシュのシルクスクリーンを用いて約10μmの厚さにフィルム表面に塗布した。これを、ウシオ電機製UV照射装置“UVC-402/1HN：302/1MH”に通し、水銀灯出力160W/cm、ラインスピード5m/min、ランプ～フィルム間隔100mmにてインキを硬化させ、硬化後、直ちに以下

- (4) UV硬化ハードコート剤との接着性：東亜合成製、UV硬化ハードコート剤“アロニックスUV-3700”のトルエン/メチルエチルケトン（50/50重量比）混合溶媒による50重量%溶液を、4番のバーコーターによりフィルム表面に塗布し、これを90℃で1分間乾燥させた後、前項の「UV硬化インキとの接着性」で示した方法でUV照射しセロテープ剥離試験にかけてハードコート層とポリエステルフィルムとの接着力を評価した。

- (5) PPC用トナーとの接着性：FUJIXEROX製コピー機“4790”に同社のトナー“B228”を用いて、フィルムに画像を印刷し、印刷の黒ベタの部分を用いて、トナー層のセロテープ剥離試験を行なって接着性を評価した。セロテープ剥離方法は、前項と同一方法に従った。

- (6) 感熱転写インクとの耐水接着性：シャープ製感熱転写カラーコピー機“CX-5000”に同社のインクドナーフィルム“CX-501

R 2" を用いて、フィルムに画像を印刷し、印刷物を水中に入れ指先で 20 回こすりインクの残存状態から耐水接着性を次の 5 段階で評価した。

評価 5 : インクが全く剥離しない。

評価 4 : インクがやや剥離する (10%未満剥離する。)。

評価 3 : インクが剥離する (10~50%のインクが剥離する。)。

評価 2 : インクがかなり剥離する (50%以上のインクが剥離する。)。

評価 1 : インクが完全に剥離する。

- (7) 磁性層との接着性 : 磁性層となる磁性塗料の組成は、ポリウレタン 50 部、ニトロセルロース 20 部、塩ビ-酢ビ樹脂 30 部、イソシアネート化合物 7.5 部、カーボンブラック 12 部、レシチン 4 部、 γ - Fe_2O_3 460 部をメチルエチルケトン、トルエン、メチルイソブチルケトン等を等量混合した溶剤 900 部に分散したものである。フィルム表面に磁性塗料を塗布し、8

した。摩擦時にかかる荷重は 350 g/cm^2 とし、評価は以下の 5 段階評価により行った。

評価 5 : 塗膜が全く剥離しない。

評価 4 : 塗膜がやや剥離する (10%未満剥離する。)。

評価 3 : 塗膜が剥離する (10~50%の塗膜が剥離する。)。

評価 2 : 塗膜がかなり剥離する (50%以上の塗膜が剥離する。)。

評価 1 : 塗膜が完全に剥離する。

- (9) 耐溶剤性 : 無塵コットンに溶剤を 10 滴滴下し、これを塗布層の上に置き、この無塵コットン上に 100 g の重りを載せ、直ちに 80 mm/sec で該コットンを引っぱり塗膜をこすり、こすった後の塗膜の剥離の程度を以下の 5 段階で評価した。

評価 5 : 塗膜が全く剥離しない。

評価 4 : 塗膜がやや剥離する (10%未満剥離する。)。

評価 3 : 塗膜が剥離する (10~50%の塗膜

が剥離する。)。

0℃で 1 分間乾燥し、その後 80℃で 24 時間エージングして約 5μ の磁性層を持った磁気記録媒体を得、磁性層とフィルムとの接着力を以下の方法により測定した。

厚さ 1 mm のステンレス板の上に、両面接着テープを貼りつけ、その上に磁気記録媒体の磁性層面が粘着テープに接するように磁気記録媒体を貼り合わせ、しかるのちに、ポリエステルフィルムを磁性層より 180° の角度で剥離させる際の剥離抵抗力を引張試験機により 500 mm/min の速度で測定した。接着強度はポリエチレンテレフタレートホモポリマーから得られたフィルムの接着強度に対する相対比として表わした。

- (8) 塗膜強度 : スコッチ社製 "Tape Cleaning Fabric" をシリコンゴムに巻きつけ、これを大平理化工業㈱ "Rubbing Tester" に取り付け "Tape Cleaning Fabric" にて塗膜を 10 往復摩擦し、塗膜の剥離の程度を目視判定

が剥離する。)。

評価 2 : 塗膜がかなり剥離する (50%以上の塗膜が剥離する。)。

評価 1 : 塗膜が完全に剥離する。

比較例 1

固有粘度 0.65 のポリエチレンテレフタレート を $280^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熔融押出し、静電密着法を併用しながら冷却ドラム上にキャストし、厚さ $820 \mu\text{m}$ の無定形フィルムを得た。このフィルムを 95°C で縦方向に 3.3 倍延伸し、さらに 110°C で横方向に 3.3 倍延伸し、 210°C で熱処理して、厚さ $75 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの表面固有抵抗は、 $10^{15} \Omega/\square$ 以上であり、評価は×であった。

比較例 2

表 2 の比較例 2 の塗布剤組成の塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にして基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層

の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。なお、表 2 中の塗布剤略記の内容は、表 3 の通りである。
比較例 3

表 2 の比較例 3 の塗布剤組成の塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にして基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。

実施例 1

表 2 の実施例 1 の塗布剤組成の塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にして基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。

実施例 1、比較例 2～3 の特性を表 4 に示す。比較例 2 のフィルムの塗布層は、感熱転写インクが部分的にしか転写しないものであった。また耐水接着性も劣るものであった。比較例 3 は、横延伸～熱処理工程にて帯電防止剤が熱分解しアミン臭を生じ、その結果、帯電防止性も悪かった。比

較例 4 は帯電防止性は良好であるが接着性が不良であった。

実施例 2～5

表 2 の実施例 2～5 の塗布剤組成のそれぞれの塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にしてそれぞれ基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 5 に示す。いずれも帯電防止性と磁性層及び PPC 用トナーとの接着性に優れるものであり、また、フィルムの曇りも 7% 以下であり実用上問題ない透明性であった。

実施例 6～12

表 2 の実施例 6～12 の塗布剤組成のそれぞれの塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にしてそれぞれ基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。得られたフィルムの特性を

表 6 に示す。いずれも帯電防止性と UV 硬化インク接着性に優れるものであった。

実施例 13～15

表 2 の実施例 13～15 の塗布剤組成のそれぞれの塗布液を、比較例 1 の縦延伸後、横延伸前のポリエステルフィルムに塗布して、その後比較例 1 と同様にしてそれぞれ基体ポリエステルフィルムの厚さが $75 \mu\text{m}$ 、塗布層の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ であるフィルムを得た。フィルムの特性を表 7 に示す。架橋剤を添加することにより、帯電防止性、UV ハードコート剤との接着性、塗膜強度、耐溶剤性（耐水性、耐メチルエチルケトン性）が向上しており、また UV 硬化ハードコート層上でも帯電防止性が発揮され、かつハードコート層上をスチールウールで 10 回こすってもいずれのハードコート層も傷が入らなかった。



表 2

番 号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
塗布剤組成 (重量%)	帯電防止剤 A	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ B	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ C	-	-	-	-	20	-	-	20	20	20	20	20	20	20	-	-	-
	“ D	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20
	“ E	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ F	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ G	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVA	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリアクリレート A	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ B	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-
	“ C	-	90	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-
	“ D	-	-	-	-	80	80	80	80	-	-	-	-	-	-	70	60	60
	ポリウレタン A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	40	-	-	-	-
	“ B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-
	ポリエステル A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	塩素系ポリマー A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	架橋剤 A	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	10
	“ B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
乾燥後塗布厚 (μm)	0	0.15	0.05	0.05	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

表 3

略 記	内 容
帯電防止剤 A	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} \right)_n \cdot n\text{Cl}^{\ominus}$ <p>平均分子量~6000</p>
帯電防止剤 B	$\begin{array}{c} \text{Cl}^{\ominus} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_2 - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{C}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_2 \quad \text{OH} \\ \text{HO} - \text{CHCH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{C}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>アミン-エピクロヒドリン縮合物 平均分子量~60000</p>
帯電防止剤 C	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \cdot 2n\text{Cl}^{\ominus}$ <p>平均分子量~6000</p>
帯電防止剤 D	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2 - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NHCNH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>— Cl · 2nCl[⊖] 平均分子量~7000</p>

表 3 (続 き)

略 記	内 容
帯電防止剤 E	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2 - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{N}^{\oplus} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NHCNH} - \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$ $- (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{C}_2 \cdot 4n\text{Cl}^{\ominus}$ <p>平均分子量~3200</p>
帯電防止剤 F	<p>三菱油化 (株) “ST-1100” 側鎖に 4 級アンモニウム塩を含むポリアクリレート系帯電防止剤</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOK} \\ \\ -\text{COOC}_2\text{H}_4 - \text{N}^{\oplus} - \text{C}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$ <p>を含有する。</p>
帯電防止剤 G	<p>花王 (株) “ラテムル PS” アルカンスルホン酸ナトリウム</p>
PVA	<p>日本合成化学工業 (株) “ゴーセノール GL-05” ポリビニルアルコール (ケン化度: 86.5~89.0, 4 重量%水溶液の 20℃ の粘度: 4.8~5.8 cps)</p>
ポリアクリレート A	<p>日本カーバイド (株) “ニカゾール FX-625” ポリアクリレートのカチオン系水分散体</p>

表 3 (続き)

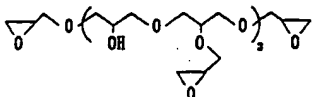
略 記	内 容
ポリアクリレート B	日本アクリル化学 (株) "ブライマルAC-73" ポリアクリレート of ノニオン系水分散体
ポリアクリレート C	日本アクリル化学 (株) "ブライマルHA-12" ポリアクリレート of ノニオン系水分散体
ポリアクリレート D	メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メチロールアクリルアミドの3元共重合体のノニオン系水分散体 (モノマー比率: 47.5/47.5/5モル%)
ポリウレタンA	第一工業製薬 (株) "スーパーフレックスE9000" ポリウレタン of ノニオン系水分散体
ポリウレタンB	旭電化 (株) "アデカボンタイター HUX-212" ポリウレタン of カチオン系水分散体
ポリエステルA	大日本インキ化学工業 (株) "ファインテックスES-850" ポリエステル of ノニオン系水分散体
塩素系ポリマーA	住友化学 (株) "スミカフレックス820" エチレン/酢酸ビニル/塩化ビニル 3元共重合体のノニオン系水分散体
架橋剤	メトキシメチルメラミン
架橋剤 B	水溶性エポキシ化合物 

表 4

番 号	表面固有抵抗	感熱転写インク との耐水接着性	備 考
比較例 2	○	1 *	* 転写不良
比較例 3	×	3	** 繰延伸時、壁布 剤の熱分解あり
実施例 1	◎	4	

妻 5

番 号	表面固有抵抗	磁性層接着性	PPC用トナーとの接着性	価 値 (%)
比較例 1	×	1	1	4.7
実施例 2	○	4~5	4	7.0
実施例 3	◎	2~3	3	7.0
実施例 4	○	4~5	5	5.0
実施例 5	○	4~5	5	4.9

表 6

番 号	帯電防止性	UV硬化インク との 接 着 性
比較例 1	×	1
実施例 6	○	5
実施例 7	○	5
実施例 8	◎	5
実施例 9	○	5
実施例 10	○	5
実施例 11	○	5
実施例 12	◎	5

〔発明の効果〕

以上述べた通り、主鎖にイオン性の窒素元素を有するポリマーであるアイオネンポリマーは塗布延伸工程における熱安定性に優れ、該ポリマーとバインダーポリマーを塗布層に含有する本発明のポリエステルフィルムは、帯電防止性及び上塗り剤との接着性に優れたフィルムである。また、塗膜強度、透明性にも優れている。

本発明の帯電防止性に有するポリエステルフィルムは、その帯電防止性塗布層上あるいは帯電防止性塗布層を有しない面上に対する塗布、蒸着、印刷、ラミネート等の積層工程での作業性が良いばかりでなく、積層製品の帯電防止性を改良したものであり、磁気記録媒体、グラフィックアート、ディスプレイ、包材、建材、情報被記録材、カードなど多くの用途において有用である。

出願人 ダイアホイル株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名

表 7

番号	表面固有抵抗	UV硬化ハードコート剤との接着性	ハードコート層上の表面固有抵抗	値 (%)	塗膜強度	耐溶剤性	
						水	ジメチルホルムアミド
比較例1	$\times (>10^{12} \Omega/\square)$	1	\times	4.7	1	1	1
実施例4	$\bigcirc (2 \times 10^{10} \Omega/\square)$	4	\bigcirc	5.0	3	3	2
実施例13	$\bigcirc (5 \times 10^9 \Omega/\square)$	5	\bigcirc	4.9	4	3	3
実施例14	$\bigcirc (3 \times 10^9 \Omega/\square)$	5	\bigcirc	4.8	5	4	4
実施例15	$\bigcirc (2 \times 10^9 \Omega/\square)$	5	\bigcirc	5.0	5	4	4

3-255139

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成 2 年特許願第 54517 号 (特開平
3-255139 号, 平成 3 年 11 月 14 日
発行 公開特許公報 3-2552 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
C08J 7/04	CFD	D-7258-4F
B32B 27/36		7016-4F
C08J 7/04	CFD	F-7258-4F
// B29C 55/02		7258-4F
B29K 67:00		
B29L 9:00		0000-4F

手続補正書 (自発)

平成4年 3月24日



特許庁長官 殿

1 事件の表示 平成 2 年特許願第 54517 号

2 発明の名称 積層フィルム

3 補正をする者
事件との関係 出願人

ダイアホイル株式会社

4 代 理 人
〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成株式会社内

☎ (3283) 6976

(6806) 弁理士 長谷川

(ほか 1名)

5 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書第7頁第9行に「アイオネンポリマー2に於ける発展」とあるを「イオン性ポリマーの応用-2」に訂正する。
- (2) 同書第15頁第12~13行に「固着性(ブロッキング性)」とあるを「耐固着性(アンチブロッキング性)」に訂正する。
- (3) 同書第16頁第4行に「消泡剤」とあるを「消泡剤」に訂正する。

ハル
審査

以上

特許